

AF

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05051574 A**(43) Date of publication of application: **02.03.93**

(51) Int. Cl.

C09J175/06
C09J175/06(21) Application number: **03237334**(22) Date of filing: **23.08.91**(71) Applicant: **TOYO INK MFG CO LTD**(72) Inventor: **KONNO RYOZO**
MAEDA SEIJI
IKEDA AKIRA
YAMAGUCHI DENJIROU(54) **ADHESIVE COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare an adhesive compsn. which firmly bonds laminating materials to prepare a laminate for a retortable pouch and gives the laminate which is free from degradation of the appearance due to unintentional folding during stacking the pouch after retorting, is prevented from the decrease in adhesive strength and occurrence of pinholes with time even when used for

wrapping a highly acidic food or an oily food, and retains a high adhesive strength for a long time.

CONSTITUTION: An adhesive compsn. is prepd. by compounding a resin mixture comprising 10-90wt.% polyester polyurethane polyol and 90-10wt.% carboxyl-terminated polyester resin, orthophosphoric acid or an ester compd. thereof, an org. polyisocyanate, and, if necessary, a silane coupling agent.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-51574

(43)公開日 平成5年(1993)3月2日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 9 J 175/06

識別記号

J F B

J F G

庁内整理番号

8620-4 J

8620-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-237334

(22)出願日 平成3年(1991)8月23日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 紺野 良三

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 前田 誠治

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 池田 彰

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 接着剤組成物

(57)【要約】

【目的】ラミネート基材に強い接着強度を得ることができ、食品包装材料として、レトルト後の積み重ね時における不本意による折り曲げが原因の外観劣化を防止することが可能になったり、更に対内容物性として酸性度の高い食品や油性食品を内容物充填した場合においても、経時的な接着強度の低下やピンホールの発生がなく、長期間にわたって強い接着強度を維持できる接着剤組成物を提供する。

【構成】ポリエステルポリウレタンポリオール10～90重量%と分子末端にカルボキシル基を含有するポリエステル樹脂10～90重量%よりなる混合物、オルトリン酸またはそのエステル化合物および有機イソシアネート化合物さらに要すればシランカップリング剤を含有してなる接着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステルポリウレタンポリオール10～90重量%と分子末端にカルボキシル基を含有するポリエステル樹脂10～90重量%よりなる混合物、オルトリン酸またはそのエステル化合物および有機イソシアネート化合物を含有してなる接着剤組成物。

【請求項2】 シランカップリング剤を配合してなる請求項1記載の接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、複数のプラスチックフィルムあるいは金属箔とプラスチックフィルムを複合ラミネートするための食品包装材料用ウレタン系接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、食品包装材料としてアルミニウム箔などの金属箔とポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニール、ポリエステル、ナイロンなどのプラスチックフィルムを多層ラミネートして複合フィルム化したものが使用されてきた。これらのプラスチックフィルムおよび金属箔を張り合わせる接着剤としては、ポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物を組み合わせたものが知られている。

【0003】しかし、このような接着剤は、ボイル、レトルトの高温殺菌処理を必要とする場合、レトルト後の積み重ねなどの作業時において、不本意の折り曲げで部分的に接着不良が発生し、外観不良の状態になったり、あるいは耐内容物性における耐酸性、耐熱水性および内容物や基材によっては経時的な性能面の劣化が問題になることがあった。

【0004】例えば、ポリエステルあるいはナイロンフィルム／アルミニウム箔／未延伸ポリプロピレンフィルムからなる一般的な複合フィルムで作成した袋に内容物として食酢、しょう油、ソースのような酸性度の高い食品あるいは油性食品あるいはこれらの混合物を含む食品を充填してレトルト処理を施すと、レトルト直後から経時にわたって、接着強度の低下あるいはアルミニウム箔にピンホールを発生させる欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ラミネート基材に強い接着強度を得ることができ、食品包装材料として、レトルト後の積み重ね時における不本意による折り曲げが原因の外観劣化を防止することが可能になったり、更に対内容物性として酸性度の高い食品や油性食品を内容物充填した場合においても、経時的な接着強度の低下やピンホールの発生がなく、長期間にわたって強い接着強度を維持できる接着剤組成物を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、ポ

リエステルポリウレタンポリオール、分子末端にカルボキシル基を含有するポリエステル樹脂、オルトリン酸又はそのエステル化合物および有機イソシアネート化合物を含有してなる接着剤組成物に関する。

【0007】本発明に用いられるポリエステルポリウレタンポリオールは、末端に水酸基を含有するポリエステルポリオールと有機ジイソシアネートを、NCO/OHの比が0.5～0.95になるように配合し、反応させて得られる。NCO/OHの比が0.5以下では、レトルト後の折り曲げによる接着不良で外観が悪くなり、0.95以上では、合成上未反応のイソシアネートが残

りやすく、性能面で問題を残す。
【0008】ここで使用される末端に水酸基を含有するポリエステルポリオールは、多塩基酸又はそのエステル化合物と多価アルコールを反応して得られるもので分子量が800～10000、好ましくは1000～7000が用いられる。分子量が800以下では、凝集力が小さく接着強度が、不十分であり、10000以上では合成上、有機ジイソシアネート化合物との反応でNCO/OHの比を大きくしにくいという問題がある。

【0009】多塩基酸およびそのエステル化合物としては、周知の原料を使用できる。具体的には、イソフタル酸、テレフタル酸、無水フタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸およびそのエステル化合物であり、これらを単独あるいは2種以上で使用できる。

【0010】多価アルコールの具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパン、グリセリンなどがあり、これらを単独あるいは2種以上で使用できる。

【0011】有機ジイソシアネートとしては、周知の原料を使用できる。具体的には、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネートなどがあり、これらを単独あるいは2種以上で使用できる。

【0012】本発明で用いられるポリエステルポリウレタンポリオールの分子量は1000～100000、好ましくは5000～20000である。分子量が1000未満では、凝集力が小さく接着強度が不十分であり、100000以上では反応上、未反応のイソシアネート化合物が残

りやすく、合成が難しい。
【0013】本発明で使用される分子末端にカルボキシ

ル基を含有するポリエステル樹脂は、分子末端に2個以上の水酸基を含有するポリエステル樹脂と無水芳香族多価カルボン酸と反応させて得られる。分子末端に2個以上の水酸基を含有するポリエステル樹脂は、多塩基酸又はそのエステル化合物と多価アルコールの反応によって得られる。多塩基酸又はそのエステル化合物および多価アルコールは、前述のものが使用できる。無水芳香族多価カルボン酸としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸がある。無水化していない芳香族多価カルボン酸を使用すると反応物が加水分解を受け、分子量が低下する場合がある。

【0014】分子末端に2個以上の水酸基を含有するポリエステル樹脂の分子量は1000~100000、好ましくは3000~10000が使用される。1000以下では、凝集力が小さく接着強度が不十分であり、100000以上では、合成上、末端に無水芳香族多価カルボン酸を反応させることは難しく、ゲル化する可能性もある。

【0015】分子末端に2個以上の水酸基を含有するポリエステル樹脂と無水芳香族多価カルボン酸の反応は、無水カルボン酸の開環反応によるエステル化反応が主反応となるように反応温度を220°C以下に制御する必要がある。両者の反応割合は、分子末端に2個以上の水酸基を含有するポリエステル樹脂の分子末端の水酸基の50~90%を消費する量の無水芳香族多価カルボン酸を使用する。ここで、[%]とは末端水酸基の個数を基準にしたものである。上記数値が50%以下の場合、耐内容物性の向上が十分でない。90%以上であると、反応上未反応物が残る易く、樹脂中に懸濁状態の形で入り、最終的にラミネート物の接着強度などの物性に悪影響を及ぼすので好ましくない。

【0016】また、分子末端に2個以上の水酸基を含有するポリエステル樹脂に、無水脂肪族多価カルボン酸を反応させると、同様に末端にカルボキシル基を導入できるが、このようなポリエステル樹脂は耐内容物性の向上が認められなかった。ポリエステル樹脂の合成の際、多価カルボン酸と多価アルコールから一段階で末端にカルボキシル基を含有するものが得ることが可能である。しかし、ポリエステル樹脂のカルボン酸原料として芳香族系のカルボン酸のみを選択することは、ポリエステル樹脂の物性をコントロールする上での問題が多い。特に、3価あるいは4価の多価カルボン酸はポリエステル樹脂に分歧をもたらす結果、ゲル化しやすく多量に使用できない。また、芳香族多価カルボン酸は昇華性があるので合成の際、これらの昇華物が反応釜や脱水装置内に付着し、製造上困難をきたす。

【0017】本発明では、予め所望の物性が得られるように合成した分子末端に2個以上の水酸基を含有するポリエステル樹脂を出発原料として末端にカルボキシル基を導入したものであり、上記のような問題が除去され

る。

【0018】本発明で、使用されるポリエステルポリウレタンポリオールは、分子末端にカルボキシル基を含有するポリエステル樹脂100重量部に対して、10~900重量部の割合で混合できる。好ましくは、30~400重量部である。10重量部以下であるとレトルト後の外観劣化が生じ、900重量部以上では耐内容物性において経時的な接着強度の低下が生じる。

【0019】また、これらの混合樹脂にエポキシ樹脂又はシランカップリング剤を単独あるいはそれらを混合して添加することができる。エポキシ樹脂の添加量としては、これらの混合樹脂100重量部に対して、0~20重量部が好ましい。エポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、例えばエポコート1001、1002、1004、1007（シェル社製）、イソフタル酸グリシジルエステルなどのグリシジル系エポキシ化合物がある。なかでもビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。

【0020】本発明に用いられるオルトリン酸又はそのエステル化合物としては、例えばオルトリン酸、オルトリン酸モノメチル、オルトリン酸モノエチル、オルトリン酸モノ-2-エチルヘキシルなどがある。その添加割合は、ポリエステルポリウレタンポリオールと分子末端にカルボキシル基を含有するポリエステル樹脂の混合物100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.05~1重量部である。0.01重量部以下では、耐内容物性の経時における接着強度の低下があり、5重量部以上では、添加してもそれ以上の性能の向上は認められない。

【0021】本発明の有機イソシアネート化合物としては低分子量イソシアネート化合物、低分子量イソシアネートと水もしくは多価アルコールとを反応させて得られるポリウレタンイソシアネートおよび低分子量イソシアネートの二量体ないし三量体である低重合物がある。低分子イソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、2,4-あるいは2,6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよびこれらの混合物が挙げられる。多価アルコールとしては、例えば、本発明で用いられるポリエステルポリウレタンポリオールを製造する前段階のポリエステルポリオールの原料として前記したものが挙げられる。

【0022】ポリエステルポリウレタンポリオールと分子末端にカルボキシル基を含有するポリエステル樹脂の混合物と、有機イソシアネート化合物は、該当混合物中の水酸基とカルボキシル基の合計に対して、有機イソシアネート化合物中のイソシアネート基が当量比にして

1. 0~5. 0になるように配合される。

【0023】本発明に用いられるシランカップリング剤としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニル基を有するトリアルコキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル) 3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基を有するトリアルコキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシランなどのグリシジル基を有するトリアルコキシシランがある。その添加割合は、ポリエステルポリウレタンポリオールと分子末端にカルボキシル基を含有するポリエステル樹脂の混合物100重量部に対して0. 1~5重量部、好ましくは0. 5~3重量部である。0. 1重量部以下では、耐内容物性の経時における接着強度の低下があり、5重量部以上では添加してもそれ以上の性能の向上は認められない。

【0024】本発明の接着剤組成物を用いて、多層複合フィルムをつくるには、通常用いられている方法、例えば、ドライラミネーターによって接着剤を一方の基材の片面に塗布し、溶剤を揮散させた後、他方のラミネート基剤と貼り合わせ、常温もしくは加温下に硬化させれば良い。ラミネート基材表面に施される接着剤の量は1~10g/平方メートル程度である。

【0025】

【実施例】以下、実施例について説明する。例中、〔部〕とあるのは〔重量部〕をしめす。

(1) ポリエステルポリウレタンポリオールIの製造
 イソフタル酸 380部、アジピン酸 350部、エチレングリコール 180部、ネオペンチルグリコール 350部を反応缶に仕込み、窒素気流下で攪拌しながら160~220°Cに加熱し、エステル化反応を4時間おこない、更に反応缶を徐々に150mmHgまで減圧した。酸価が2以下で減圧反応を停止し、分子量4000の前段階のポリエステルポリオールを得た。得られたポリエステルポリオール500部にイソホロンジイソシアネート15. 5部(NCO/OHの比が0. 56)を徐々に加え、100~150°Cで加熱反応する。6時間反応後に、分子量12000のポリエステルポリウレタンポリオールを得た。得られたポリエステルポリウレタンポリオール500部に酢酸エチル500部を加え溶解する。この得られた固形分50%の樹脂溶液を、ポリエステルポリウレタンポリオールIとする。

【0026】(2) ポリエステルポリウレタンポリオールIIの製造
 イソフタル酸 300部、セバシン酸 420部、ネオペンチルグリコール210部、1, 6-ヘキサジオール 280部を反応缶に仕込み、窒素気流下で攪拌しながら180~220°Cに加熱し、エステル化反応を4時間おこない、更に反応缶内を徐々に150mmHgま

で減圧した。酸価が2以下で減圧反応を停止し、分子量3000の前段階のポリエステルポリオールを得た。得られたポリエステルポリオール500部にイソホロンジイソシアネート 29. 5部(NCO/OHの比が0. 8)を徐々に加え、100~150°Cで加熱反応する。6時間反応後に分子量18000のポリエステルポリウレタンポリオールを得、その500部を酢酸エチル500部で溶解し、固形分50%の樹脂を得た。これを、ポリエステルポリウレタンポリオールIIとする。

10 【0027】(3) ポリエステルポリオールIの製造
 比較としてイソホロンジイソシアネートを除いた以外は、ポリエステルポリウレタンポリウレタンIの製造と同じ方法で、分子量6000の固形分50%のポリエステルポリオールを得た。これを、ポリエステルポリオールIとする。

【0028】(4) 分子末端にカルボキシル基を含有するポリエステル樹脂Iの製造
 前段階の分子末端に2個以上の水酸基を含有するポリエステル樹脂(A)の製造
 ジメチルテレフタレート 480部、エチレングリコール 536部、ネオペンチルグリコール 680部および触媒としてテトラブチルオルソチタネート0. 28部を反応缶に仕込み、窒素気流下で攪拌しながら160~220°Cに加熱してエステル交換反応をおこなった。約4時間で理論量の95%のメタノールが留出した。次に、この反応缶にイソフタル酸 412部、アジピン酸 726部を仕込み、180~240°Cでエステル化反応をおこなった。酸価が10以下になったところで反応缶を徐々に減圧し、1mmHg以下、240°Cで2時間重合させ、酸価0. 5、水酸基価16. 0、分子量
 30 7000の両末端に水酸基を含有するポリエステル樹脂(A)を得た。

【0029】ポリエステル樹脂(A)500部に対して無水トリメリット酸 22部を加え、180°Cで2時間反応させた。液体クロマトグラフを用いて反応缶中の未反応の無水トリメリット酸が存在しないことを確認した後、取り出した。得られた樹脂は、ポリエステル樹脂(A)の末端水酸基の約80%が無水トリメリット酸と反応したものであり、酸価23、水酸基価3. 2であった。得られた樹脂500部を酢酸エチル500部で溶解し、固形分50%の樹脂溶液にしたものを、分子末端にカルボキシル基を含有するポリエステル樹脂Iとする。

40 【0030】(5) 分子末端にカルボキシル基を含有するポリエステル樹脂IIの製造
 前段階の分子末端の2個以上の水酸基を含有するポリエステル樹脂(B)の製造
 イソフタル酸 320部、アジピン酸 210部、エチレングリコール 120部、ネオペンチルグリコール 200部、1, 6-ヘキサジオール 90部を反応缶に仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら、160~220°Cに加熱し、エステル化
 50 反応を約5時間おこなった。更に反応缶を徐々に1mm

Hgまで減圧し、240°Cで2時間重合させ、両末端に水酸基を含有するポリエステル樹脂(B)を得た。得られた樹脂(B)の水酸基価は28.0、酸価は0.

5、分子量は4000であった。ポリエステル樹脂

(B) 500部に対して無水トリメリット酸 28.8部を加え、180°Cで2時間反応させた。得られた樹脂は、ポリエステル樹脂(B)の末端水酸基の60%を消費させたもので、酸価は7.2、水酸基価は4.5であった。得られた樹脂500部に対して酢酸エチル500部を加えて溶解し、固形分50%の樹脂溶液を得た。これを、分子末端にカルボキシル基を含有するポリエステル樹脂I Iとする。

【0031】(6) 分子末端にカルボキシル基を含有するポリエステル樹脂I I Iの製造
比較として前記ポリエステル樹脂(A) 500部に対し

て、無水トリメリット酸を8.2部加えた。これは、ポリエステル樹脂(A)の水酸の30%が消費されたのに相当する。同操作により、酸価が1.2、水酸基価が11.2の樹脂を得、これを酢酸エチルで固形分50%にしたものを、分子末端にカルボキシル基を含有するポリエステル樹脂I I Iとする。

【0032】ポリエステルポリウレタンポリオールI ~ I I I、分子末端にカルボキシル基を含有する樹脂I ~ I I I、オルトリン酸、又はオルトリン酸モノエチルおよびポリイソシアネート化合物であるコロネートHL(日本ポリウレタン株式会社製商品名 固形分75%酢酸エチル溶液)を、表1のように配合し、接着剤NO. 1~NO. 10を調合した。

【0033】

【表1】

50 フィルムに、ドライラミネーターによって塗布し、溶剤

を揮散させた後、アルミニウム箔面の表面に合わせた。アルミニウム箔の他の面にもドライラミネーターにより同じ接着組成物を塗布した後、溶剤を揮散させ、接着剤面を未延伸ポリプロピレンフィルムに合わせた。その後、接着剤組成物を硬化させた。上記試験試料を200mm×25mmの大きさに切断した。これらの試験片を用いてASTM D1876-61の試験法に準じて引っ張り試験機によって荷重速度300mm/分でT型はくり試験をおこなった。未延伸ポリプロピレンフィルムとアルミニウム箔との間のはくり強度(Kg/25mm巾)を10ケの試験片の平均値で示した。

【0036】耐熱、耐食品性試験

ナイロンフィルム/接着剤/アルミニウム箔/接着剤/未延伸ポリプロピレンフィルムの多層構造体を有する袋を、はくり試験で用いた試験試料と同じ方法で作製した。この袋に、3%酢酸とサラダ油とトマトケチャップ

を重量比で1対1対1に混合したスープを充填した。

この袋を135°C、30分間熱水殺菌処理(レトルト処理)した後、アルミニウム箔とポリプロピレンフィルム間のはくり強度および60°C、2週間保存後のはくり強度を測定した。試験は、各々10袋についておこなった。

【0037】レトルト後の折り曲げ試験

前記の耐熱、耐食品性試験においてレトルト後、試験片のナイロンフィルム側が表および裏になるように各々2つに折り曲げる。折り曲げた部分を90度角のポリエチレン製構造物の角に強く押し当て、往復10回しごいた後、肉眼で折り曲げた部分のはくりの有無、アルミニウム箔のピンホールの有無を観察した。

【0038】結果を表2に示す。

【0039】

【表2】

		接着剤組成物	レトルト後 折り曲げ試験 (外観)	接着強度 (Kg/25mm)		
				レトルト前	レトルト直後	レトルト後60°C 2週間保存した後
実施例	1	NO. 1	外観劣化無し	1.5	1.3	1.2
	2	2	"	1.4	1.2	1.0
	3	3	"	1.4	1.1	1.0
	4	4	"	1.4	1.3	1.1
	5	5	"	1.5	1.4	1.2
	6	6	"	1.6	1.5	1.3
比較例	1	NO. 7	外観劣化有り	1.3	1.1	1.0
	2	8	"	1.5	1.3	0.7
	3	9	外観劣化無し	1.3	1.1	0.5
	4	10	"	1.2	1.1	0.1

【0040】表2から明らかなように本発明による接着剤組成物(NO. 1、NO. 2、NO. 3、NO. 4、NO. 5、NO. 6)は、いずれもレトルト後の耐折り曲げ性が優れ、又レトルト後の長期保存に対して接着強度の低下およびアルミニウム箔のピンホールも認められなかった。これに対して、カルボキシル基を含有しないポリエステル樹脂およびオルトリン酸又はこのエステル化合物を使用していない比較品(NO. 8、NO. 9、NO. 10)は、いずれもレトルト直後は接着強度は低下していないが、長期保存後の接着強度は強度低下が顕著であった。又、ポリエステルポリウレタンポリオール

の代わりにウレタン化していないポリエステルポリオールを使用した比較品(NO. 7)は、長期保存後の接着

【0041】

【発明の効果】本発明の接着剤組成物は、ラミネート基材に強い接着強度を得ることができ、食品包装材料として、レトルト後の積み重ね時における不本意による折り曲げが原因の外観劣化を防止することが可能になったり、更に対内容物性として酸性度の高い食品や油性食品を内容物充填した場合においても、経時的な接着強度の低下やピンホールの発生がなく、長期間にわたって強い接着強度を維持できるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 山口 伝治郎
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ
ンキ製造株式会社内